

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click **Display Selected**.
- To print/save clean copies of selected records from browser click **Print/Save Selected**.
- To have records sent as hardcopy or via email, click **Send Results**.

☒ **Select All**
☒ **Clear Selections**

Print/Save Selected

Send Results

Format
Display Selected **Free**

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0005114258

WPI Acc no: 1990-102245/199014

XRAM Acc no: C1990-044919

Simple and efficient prepn. of water soluble keratin protein – comprising immersing keratin protein in alkaline salt soln., hydrolysing and decomposing

Patent Assignee: NIPPI KK (NIPP-N)

Inventor: SAEKI K; UEHARA K; YOKOGAWA I

Patent Family (2 patents, 1 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
JP 2051533	A	19900221	JP 1988202582	A	19880813	199014	B
JP 1995021061	B2	19950308	JP 1988202582	A	19880813	199514	E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1988202582 A 19880813

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
JP 2051533	A	JA	5	0	
JP 1995021061	B2	JA	5		Based on OPI patent JP 02051533

Alerting Abstract JP A

Prepn. of water soluble keratin protein comprises dipping keratin protein into an alkaline salt soln. and then treating the alkaline salt treated keratin protein by partial hydrolysis with acid or alkali, enzyme decomposition, oxidative decomposition or reductive decomposition to give water soluble keratin protein. Pref. keratin protein can be obtd. from wool, feathers, hair, fur, horn, nail, hoof, etc. The alkali for the alkaline salt is e.g. sodium hydroxide, potassium hydroxide. The alkaline salt dipping process changes disulphide bond partially to thioether bond. Concn. of calcium hydroxide is 0.1-4 wt.% and the treatment is carried out at pH 11-13 and temp. up to 40 deg. C for up to 24 hrs.. Acid hydrolysis is carried out by adding 1-2 kg of keratin protein to 4-8 kg of 10-30 wt.% of hydrochloric acid and heating the mixt. to 70-100 deg. C for 1-5 hrs..

USE/ADVANTAGE – The obtd. water soluble keratin protein is used for foods, cosmetics, industrial prods. etc., because the prepn. can mfr. water soluble keratin protein with aimed molecular wt. in a short time with high yield.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: SIMPLE; EFFICIENCY; PREPARATION; WATER; SOLUBLE; KERATIN; PROTEIN; COMPRISE; IMMERSE; ALKALINE; SALT; SOLUTION; HYDROLYSIS; DECOMPOSE

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C08H-001/00			Main		"Version 7"
A61K-037/12; A61K-038/17; A61K-007/00; C07K-001/12; C12P-021/06			Secondary		"Version 7"

File Segment: CPI

DWPI Class: B04; D13; D16

Manual Codes (CPI/A-N): B04-B04A6; B12-L02; D03-F04; D08-B

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

☒ **Select All**
☒ **Clear Selections**

Print/Save Selected

Send Results

Format
Display Selected **Free**

© 2007 Dialog, a Thomson business

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-51533

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月21日

C 08 H 1/00
A 61 K 7/00
C 12 P 21/06
A 61 K 37/12

NVD

K

8215-4 J
7306-4 C
6712-4 B
8615-4 C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 水溶性ケラチン蛋白質の製造方法

⑰ 特 願 昭63-202582

⑱ 出 願 昭63(1988)8月13日

⑲ 発 明 者 佐 伯 邦 臣 神奈川県横浜市旭区左近山157 左近山団地3-24-108
⑲ 発 明 者 横 川 市 次 千葉県千葉市こてはし台6-43-5
⑲ 発 明 者 上 原 孝 吉 東京都府中市北山町1-4-12
⑳ 出 願 人 株式会社ニッビ 東京都足立区千住緑町1丁目1番地1号
㉑ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名

明 細 書

(従来技術)

1. 発明の名称

水溶性ケラチン蛋白質の製造方法

2. 特許請求の範囲

ケラチン蛋白質をアルカリ性塩の溶液中に浸漬した後、酸またはアルカリによる部分加水分解、酵素分解、酸化分解または還元分解をして水溶性ケラチン蛋白質を製造する方法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は羊毛、羽毛、毛髪、中や膜等の体毛、角、爪および蹄等を構成している物質の主成分である硬蛋白のケラチン(本明細書では以下「ケラチン蛋白質」と呼ぶ)にアルカリ処理を施した後、酸またはアルカリによる部分加水分解、酵素分解、酸化分解または還元分解を施すことによって、目的とする所望の分子量を有するケラチン蛋白質を製造する方法に関するものである。本発明によって製造されるケラチン蛋白質は、食品、化粧品および工業的製品等に使われる。

従来、多くの研究者によってケラチン蛋白質を可溶性にする様々な方法が提案されている。

かかる従来技術は基本的には、ケラチン蛋白質中のシステイン残基に存在するジスルフィド結合(-S-S-)を還元剤で開裂させてチオール基(-SH)とし(第一工程)、次いで液体媒体中で酵素等を作用させて主鎖のペプチド結合を開裂する(第二工程)二つの工程からなる。この方法の第一工程では、まず尿酸水を添加することによってケラチン蛋白質を溶解させ、次いでチオグリコール酸、メルカプトエタノール、チオグリセリンおよびチオサリチル酸等のメルカプトン類または硫化ソーダ、硫化カリウム、硫化カルシウム、硫化トリエタノールアミン、硫化ジエタノールアミンおよび硫化モノエタノールアミン等の硫化物等の還元剤を用いてジスルフィド結合を開裂させる。また第二工程では、一般にpH1-3の領域でペプシン等の酸性酵素、pH5-8の領域でブロメライン等の中性酵素を長時間作用させてペプチド

特開平2-51533(2)

結合を切断する。かかる二工程からなる方法が、現在水溶性ケラチンの製造方法の研究の中心となっている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、かかる従来法にはその腐敗に特有の課題がある。

従来法の第二工程におけるペプチドの切断の容易性は、第一工程の条件によって左右される。従って、第一工程の内容や条件をいかなるものにするかが現在も重要な課題となっており、当業者間で競って検討がなされている。しかし、第一工程で還元剤を効率的に用いるためにはpHをアルカリ領域にしなければならないという制限があり、条件の検討は必ずしも容易でない。

さらに、従来法の第一工程および酵素等を使用する第二工程とともに操作が煩雑であり反応の制御が比較的困難である。また、各工程に要する時間が長かつた経費も高いという問題がある。さらに、従来法は各工程のコストが大きいので収率も悪いという点が課題となっている。

従来法は水酸化カルシウムである。

かかるアルカリ性塩の溶液にケラチン蛋白質を浸漬することによって、ケラチン分子中のジスルフィド結合(—S—S—)は部分的にチオエーテル結合(—S—)に変わる。ジスルフィド結合を還元してチオール基(—SH)にする従来法と異なり、本発明はチオエーテル結合をケラチン蛋白質中に部分的に形成させる点に新規な特徴がある。具体的には、ケラチン蛋白質中のジスルフィド結合を有するシステイン残基をチオエーテル結合を有するランチオニン残基に変えることを特徴とする。チオエーテル結合は、非常に強固であるためアルカリ処理後のペプチド分解工程において切断されることはなく最後までケラチン蛋白質中に残存する。従って、アルカリ処理の段階でランチオニン残基生成を制御することによって、最終生成物たる水溶性ケラチン蛋白質の分子量を調節することが可能になる(試験例2)。

ランチオニン残基生成の制御は、アルカリ性塩溶液の濃度、アルカリ処理の時間および温度等の

(課題を解決するための手段)

本発明は、かかる従来法の課題を解決し、食品、化粧品、工業用製品等の使用目的に応じた所望の分子量の水溶性ケラチン蛋白質を、処理時間が短くて簡便な工程で収率良く得る方法を提供するものである。

本発明の適用対象とするケラチンは、羊毛、羽毛、鳥髪、牛や豚等の体毛、角、爪および蹄等を構成するケラチン蛋白質のいずれであっても良い。

本発明は、本質的にアルカリ処理および部分分解の二工程を含む方法である。そして本発明の主たる特徴は、ケラチン蛋白質にアルカリ処理を施すことによって、従来法と根本的に異なる機構を経て水溶性ケラチン蛋白質を製造する点にある。

本発明のアルカリ処理は、アルカリ性塩の溶液にケラチン蛋白質を浸漬することによって行う。本発明のアルカリ性塩は溶液にしたときにアルカリ性を示す塩を広く含むが、その中でも水酸化カルシウム、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを用いるのが好ましい。また、特に好ましく一

条件のいずれか一つを変化させることによって行っても良いし、またこれらの条件を組み合わせてもよい。具体的には、アルカリ性塩として水酸化カルシウムを使用する場合には濃度0.1重量%から飽和溶液(3-4重量%)のものまで用いることができ、pHは11-13の範囲で、処理温度は40℃以下、浸漬時間は24時間以内で済めることができる。また、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを使用する場合には濃度0.001-0.1Nのものまで用いることができ、pHは11-13の範囲で、処理温度は40℃以下、浸漬時間は24時間以内で済めることができる。アルカリ処理中、アルカリ性塩の溶液は攪拌してもよい。また、アルカリ処理の前後にケラチン蛋白質を適宜過乾の方法により水洗する。

処理対象とするケラチン蛋白質について、予めアルカリ処理条件とランチオニン残基生成量との関係を明らかにしておけば、所望の分子量の水溶性ケラチン蛋白質を効率的に得ることができる。例えば試験例1で用いたケラチンについては、ア

特開平2-51533(3)

ルカリ処理の時間が長ければシスチン残基からランチオニン残基への変換率が高まり、その具体的な関係は第1図に示す通りになっている。かかる関係を処理温度等の他の条件についても明らかにしておけば、所望の分子量を有する水溶性ケラチンを得るための条件を適確に選択することが可能となる。さらに、アルカリ処理後のペプチド分解の条件とも組合わせることによって分子量調節をより適確に行うことが可能となる。このように従来法に比べて本発明には変化させることができる条件が多いため、本発明はより高い精度で分子量を調節できる点にも特徴がある。

本試験例によるアルカリ処理は、シスチン残基とランチオニン残基以外のアミノ酸残基になんら実質的な変化を与えないことも試験例1から明らかになっている。従って、本発明のアルカリ処理はシスチン残基に選択的に作用するものであり、好ましくない副反応を伴うものではない。また、本発明のアルカリ処理はアルカリ性塩の存在にケラチン蛋白質を変換するという非常に簡便なもの

で処理時間も短い点で実用性が極めて高い。

ケラチン蛋白質はアルカリ処理した後、ペプチド結合の部分分解に処される。かかる部分分解は加水分解、アルカリ加水分解、酵素分解、酸化分解または還元分解等の通常用いられる方法をそのまま使用することができる。上述の従来法では、アミノ酸レベルにまで分解が進行してしまうため或またはアルカリ部分分解を行うことができないのに比べて、本発明ではペプチド分解法の選択の幅が大きくなっている。本発明によって加水分解を行う場合には例えば10～30重量%の塩酸4～8k gに対して1～2k gの割合でケラチン蛋白質を加え30～100℃で1～10時間分解を行う。部分分解を行った後は、アニオン交換樹脂で脱酸する。また、アルカリ加水分解を行う場合には例えば0.1～1.0%の水酸化ナトリウム水溶液4～8k gに対して1～2k gの割合でケラチン蛋白質を加え20～100℃で1～5時間分解を行う。部分分解を行った後は、カチオン交換樹脂で脱酸する。

本発明の水溶性ケラチン蛋白質の製造方法は、上述のアルカリ処理およびペプチドの部分分解以外の工程を含んでも良い。例えば、ペプチドの部分分解後に脱塩、ろ過、脱臭および脱色等の精製を行ってもよい。また、部分分解、精製後に凍結し乾燥してもよい。さらに、溶液状にしておいて防腐剤等を添加してもよい。

本発明をさらに以下の実施例、試験例によって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例、試験例に限定されるものではない。

実施例1

ケラチン蛋白質1k gを水洗後、1重量%水酸化カルシウム水溶液に3時間浸漬した。その後、ケラチン蛋白質を水洗し、30重量%塩酸酸性溶液4gを加えて100℃で2時間煮沸した。この溶液を弱性炭で脱色、脱臭処理して淡黄褐色のオリゴケラチンを得た。得られたオリゴケラチンの分子量はゲル浸透法による測定の結果約1000であることが判明した。

実施例2

ケラチン蛋白質1k gを水洗後、1重量%水酸化カルシウム水溶液に2時間浸漬した。その後、ケラチン蛋白質を水洗し、10重量%塩酸酸性溶液4gを加えて100℃で4時間煮沸した。この溶液を弱性炭で脱色、脱臭処理して淡黄褐色のオリゴケラチンを得た。得られたオリゴケラチンの分子量はゲル浸透法による測定の結果約400であることが判明した。

実施例3

ケラチン蛋白質1k gを水洗後、0.5重量%水酸化カルシウム水溶液に24時間浸漬した。その後、ケラチン蛋白質を水洗し、50%過산화水素を加えて35℃で24時間酸化分解した。この溶液を弱性炭で脱色、脱臭処理して淡黄褐色のオリゴケラチンを得た。得られたオリゴケラチンの分子量はゲル浸透法による測定の結果約1000であることが判明した。

試験例1

ケラチン蛋白質を水洗後、最終濃度が0.5重量%になるような水酸化カルシウム溶液に室温で

特開平2-51533(4)

浸漬した。浸漬を行っていないケラチン蛋白質および浸漬を開始してから1、2、6および24時間後に取出したケラチン蛋白質を水洗後、ケラチン蛋白質中のシスチン残基、ランテオニン残基等のアミノ酸残基の組成を調べた。その結果は、第1表に示す通りである。

第 1 表

アミノ酸	アルカリ処理時間によるアミノ酸組成				
	未処理	1時間	2時間	6時間	24時間
システイン酸	5.8	5.0	4.9	7.7	6.7
アスパラギン酸	61.5	62.3	61.1	62.8	61.3
トレオニン	72.2	71.3	69.8	72.6	70.5
セリン	111.6	110.4	108.9	109.8	105.1
グルタミン酸	125.3	129.5	127.8	128.0	125.1
プロリン	75.7	75.6	73.9	75.5	75.8
ランテオニン	2.3	24.2	26.9	24.5	33.1
グリシン	70.0	73.8	74.4	70.6	77.2
アラニン	52.2	53.1	52.8	53.1	53.3
シスチン	70.9	58.2	52.8	48.6	35.1
バリン	57.1	57.7	56.3	57.1	57.6
メチオニン	4.5	4.2	4.5	4.0	4.2
イソロイシン	33.3	31.9	33.9	32.7	34.0
ロイシン	73.0	71.1	71.6	72.1	71.7
チロシン	29.5	19.0	15.6	18.2	22.1
フェニルアラニン	24.7	22.2	25.1	22.1	22.1
リジン	31.0	37.5	38.9	31.0	27.7
ヒスチジン	14.9	14.2	14.7	9.5	14.5
アルギニン	73.9	73.0	72.3	78.6	71.5

第1図は、試験例2の条件により水酸化カルシウム溶液に浸漬した後アルカリ加水分解したケラチン蛋白質のセファデックスG-75によるクロマトグラムである。

特許出願人 株式会社 ニ ッ ビ
代 理 人 弁 理 士 湯 沢 穂 子
(外4名)

試験例2

ケラチン蛋白質を水洗後、2.0重量%水酸化カルシウム水溶液に23℃で1、6および24時間浸漬した。その後、水洗し中和したケラチン蛋白質1kgを、2.9重量%水酸化ナトリウム水溶液8lに入れ36℃で3時間加水分解した。加水分解後のケラチン蛋白質をろ過、脱塩した後被検280nmの紫外線で検出しながらセファデックス(Sephadex)G-75カラムを通して分子量の變化を測定した。第3図は浸漬時間1、6および24時間の試料それぞれのクロマトグラムである。それぞれの試料のピークと標準アルブミン、牛アルブミンおよびチトクロームC等の標準物質の検出曲線との比較から、浸漬時間1、6および24時間の試料のピークの分子量はそれぞれ9,700、19,000および36,000であると推定される。本試験例によって、アルカリ性への浸漬時間を長くしてランテオニン残基を多くしておくこと最終生成物の分子量が大きくなることが示された。

4、図面の簡単な説明

特開平2-51533(5)

第1図

